第二章 實驗部份

2.1 試藥

實驗中所使用之藥品均分別採購自 Aldrich、Merck、Janssen、Lancaster、TCI 與聯工公司,不經純化直接使用。所有溶劑係購自 Merck 或 Fisher 公司。無水 tetrahydrofuran(THF)以鈉金屬乾燥,並加入 benzophenone 為指示劑,在氮氣條件下迴流二日後蒸餾出使用。無水 dichloromethane 以氫化鈣乾燥,在氮氣條件下迴流二日後蒸餾出使用。無水甲苯(toluene)係以 n-BuLi 乾燥,並加入蒸餾過後所得的苯乙烯 (styrene)做為指示劑,在氮氣條件下迴流一日後蒸餾出使用。所有除水過之溶劑皆於氮氣條件下蒸出並立即使用。

2.2 測試儀器

為了鑑定或測試所得的中間產物、前驅物單體或聚合物特性,採 用下列測試儀器:

2.2.1 核磁共振光譜儀(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)

使用 Varian-300 MHz 核磁共振儀。其中以 d-chloroform 為溶劑, 氫譜以 δ =7.24 ppm 為內部基準,碳譜則以 δ =77.0 ppm 為內部基準, 化學位移單位為 ppm。光譜資料中:s 表示單峰 singlet,d 表示二重 峰 doublet,t 表示三重峰 triplet,m 表示多重峰 multiplet。

2.2.2 微差掃描卡計 (Differential Scanning Calorimeter, DSC)

使用 PerkinElmer Pyris Diamond DSC 及冷卻系統。溫度以 Indium 及 Tin 做校正,實驗時秤取樣品 5~10 mg,用以量測樣品之玻璃轉移溫度,而玻璃轉移溫度則取其反曲點。

2.2.3 熱重分析儀 (Thermal Gravimetric Analyzer, TGA)

使用 PerkinElmer Pyris 熱重分析儀。實驗時秤取樣品 $2\sim10~mg$,樣品之加熱速率為 10° C/min,並在氮氣流量 100~mL/ min 下測量其熱 裂解情形,熱裂解溫度以分解 5%方式取之。

2.2.4 凝膠渗透層析儀 (Gel Permeation Chromatography, GPC)

使用 Viscotek VE2001 GPC 高壓幫浦系統,偵測器為 LR125 Laser Refactometer 與 T50A Differential Viscometer。儀器使用四支一組之 American Polymer column,所填充之 gel 尺寸大小各為 10^{-5} 、 10^{-4} 和 10^{-3} Å,並使用 polystyrene (PS) 標準樣品製作分子量校正曲線。測 試時以 tetrahydrofuran (THF) 為沖提液,流速為 1 mL/min,並保持於 35° C 的恆溫槽中。樣品溶液之配製為每 2.0 mg 聚合物溶於 1.0 mL tetrahydrofuran 中,並必須以 0.2μ m 的 Nylon filter 過濾後使用。

2.2.5 紫外線與可見光譜儀(UV-Vis Spectrophotometer)

使用 Hp 8453 型 UV-Visible 光譜儀。用以偵測樣品之吸收光譜,量測時樣品以溶劑溶解後置於石英盒內,或直接旋轉塗佈成膜於石英玻璃表面量測。

2.2.6 螢光光譜儀 (Photoluminescence Spectrophotometer)

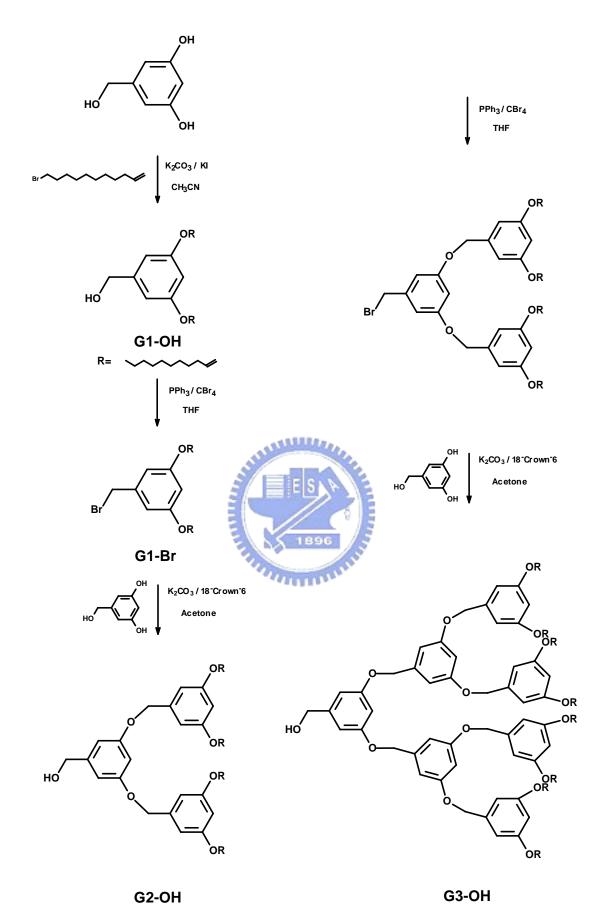
使用 ARC SpectraPro-150 型螢光光譜儀。用以偵測樣品之放射光譜,儀器使用之激發光源為 450 W之 Xenon 燈,量測時激發波長根據個別樣品之吸收光譜而有所不同,所得數據為光激發光(potoluminescence,PL)光譜。至於 LED 元件之電激發光(electroluminescence,EL)光譜測定。

2.2.7 循環伏安計 (Cyclic voltammetry, CV)

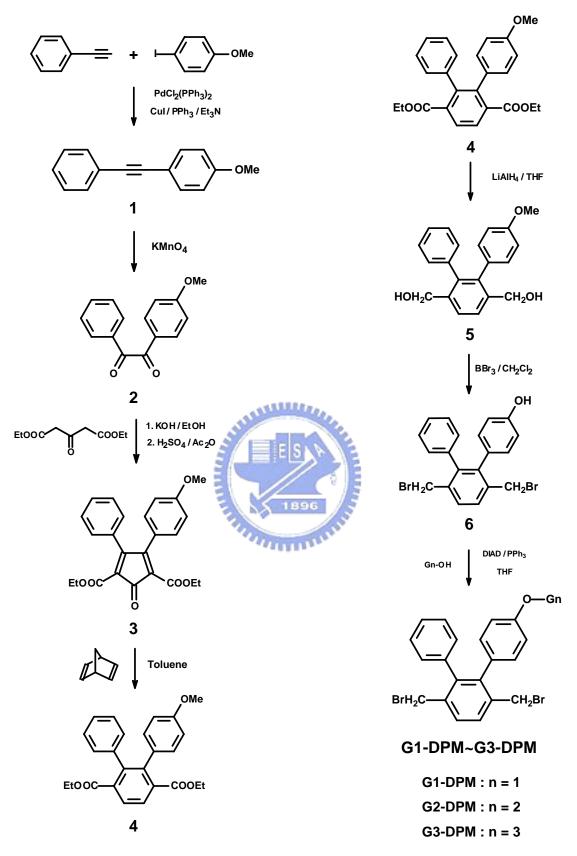
使用 Autolab 的 ADC 164 型電位儀來記錄氧化-還原電位,將高分子溶液塗佈於 Pt 上當作工作電極,以飽和甘汞電極(standard calomel electrode,SCE)當作參考電極(reference electrode),鉑 (Pt) 當對應電極 (counter electrode),以 0.1M 的 Tetra-n-butylammonium / acetonitrile 為電解質液,以 50 mV/sec 的速度進行掃描。

2.2.8 LED 元件性質的量測

在元件加以電壓使其發光後,其放射光使用 Photo Research PR-650 Spectra Scan 分光儀收集並記錄各項光電性質。



Scheme 1. Synthesis of dendrimers G1-OH ~ G3-OH



Scheme 2. Synthesis of dendrimer containing monomers G1-DPM \sim G3-DPM

2.3 單體合成部分

2.3.1 單體 G1-DPM~G3-DPM 的合成

單體 G1-DPM~G3-DPM 的合成步驟列於 Schemes 1~2 中

3 , 5-Bis (10-undecen-1-yloxy) benzyl alcohol (G1-OH)

3 , 5-Bis (10-undecen-1-yloxy) benzyl bromide (G1-Br)

取 G1-OH (2g, 4.50mmol) 與 CBr₄ (2.23g, 6.75mmol), 置入 50ml 雙頸瓶中,以 5ml THF 溶解之,秤取 PPh₃ (1.77g, 6.75mmol) 以 5ml THF 溶解後,冰浴下逐滴加入,於室溫下反應 30 分鐘後,迴 旋濃縮後以水和 ethyl acetate 萃取之,收集有機層,以硫酸鎂除水後,

濃縮以管柱層析法 $(CH_2Cl_2: hexane = 1:2$ 為沖提液) 純化產物,可得無色透明液體,得到產物 2.12g,產率 93%。

¹H-NMR (300MHz , CDCl₃ , TMS , ppm) δ : 1.23-1.42 (m , 24H , -(CH₂)₆-), 1.74 (m, 4H , -OCH₂-CH₂-), 2.03 (q, 4H , -CH₂-CH=CH₂), 3.90 (t, 4H , -OCH₂-), 4.38 (s, 2H , Ph-CH₂-Br), 4.94 (dd, 4H , -CH=CH₂), 5.78 (m, 2H, -CH=CH₂), 6.35 (s, 1H, aromatic protons), 6.48 (s, 2H, aromatic protons).

3 , 5-Bis [3 , 5-bis (10-undecen-1-yloxy) benzyloxy]benzyl alcohol (G2-OH)

3 , 5-Bis [3 , 5-bis (10-undecen-1-yloxy) benzyloxy] benzyl bromide (G2-Br)

取 G2-OH (1.5g,1.61mmol) 與 CBr₄ (0.80g,2.42mmol),置入 50ml 雙頸瓶中,以 5ml THF 溶解之,秤取 PPh₃(0.63g,2.42mmol) 以 5ml THF 溶解後,冰浴下逐滴加入,於室溫下反應 30 分鐘後,迴旋濃縮後以水和 ethyl acetate 萃取之,收集有機層,以硫酸鎂除水後,濃縮以管柱層析法 (CH₂Cl₂: hexane = 1:2 為沖提液)純化產物,可得淡黃色透明液體,得到產物 1.53g,產率 90%。 $^{1}\text{H-NMR} \ (300\text{MHz} \text{, CDCl}_{3} \text{, TMS} \text{, ppm}) \delta: 1.24-1.41 \ (\text{m} \text{, 48H} \text{, -(CH}_{2})_{6}-), 1.74 \ (\text{m} \text{, 8H} \text{, -OCH}_{2}\text{-CH}_{2}-), 2.03 \ (\text{q} \text{, 8H} \text{, -CH}_{2}\text{-CH}\text{-CH}_{2}), 3.91 \ (\text{t} \text{, 8H} \text{, -OC}_{\underline{H}_{2}}-), 4.38 \ (\text{s} \text{, 2H} \text{, Ph-C}_{\underline{H}_{2}}\text{-OH}), 4.94 \ (\text{s} \text{, 4H} \text{, } \text{, 4H} \text$

 $Ph-CH_2-O-Ph$), 4.99 (dd, 8H, -CH=CH₂), 5.78 (m, 4H, -CH=CH₂),

6.38 (s, 2H, aromatic protons), 6.52 (s, 5H, aromatic protons),

3 · 5-Bis {3 · 5-bis [3 · 5-bis (10-undecen-1-yloxy) benzyloxy] benzyloxy }benzyl alcohol (G3-OH)

6.60 (s, 2H, aromatic protons).

6.37 (s , 2H , aromatic protons) , 6.47 (s , 5H , aromatic protons) , 6.52 (s , 10H , aromatic protons) , 6.63 (s , 4H , aromatic protons) .

4-Methoxytolane -1-methoxy-4- (2-phenyl-1-ethynyl) benzene (1)

取 4-iodoanisole (16 g ,68.3 mmol)與 PPh₃ (1.43 g ,5.46 mmol) 以及 phenylacetylene (7.3 g ,71.7mmol),CuI (0.54 g ,2.87 mmol),PdCl₂ (PPh₃)₂ (0.48 g ,0.683 mmol) 置於 500 ml 雙頸瓶並加入 Et_3N 350 ml , 85°C加熱迴流 12hr 後,冷卻至室溫,過濾掉所有固體後並以大量 hexane 沖洗之,濾液濃縮後以 methanol 作再結晶,可得白色固體,產率約 12.08 g,產率 85%。mp=54°C。

¹H-NMR (300MHz · CDCl₃ · TMS · ppm) δ : 3.81 (s · 3H · -OC<u>H</u>₃) · 6.86 (t · 2H · aromatic protons) · 7.29-7.32 (m · 3H · aromatic protons) · 7.43-7.50 (m · 4H · aromatic protons) ·

1896

4-Methoxybenzil

取化合物 (1) (40 g,0.192 mol) 置於 4 L 大錐形瓶內,加入工業級 Acetone 2000 ml 以及蒸餾水 700 ml 後,置入大磁石攪拌。分成多次加入 KMnO₄ (152 g,0.962 mol) 避免大量放熱使溶液沸騰。攪拌 8hr 後,過濾掉所有 MnO_2 固體,並將溶液中的大部分 Acetone 抽乾後,以 500 ml 的 ethyl acetate 萃取,收集有機層,濃縮後得深黃棕色液體 37.8 g ,產率 90% 。

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃, TMS, ppm) δ : 3.85 (d, 3H, -OC<u>H</u>₃), 6.9-7.2(m, 2H, aromatic protons), 7.46-7.51(m, 2H, aromatic protons), 7.60-7.65 (m, 1H, aromatic protons), 7.65-7.8 (m, 4H, aromatic protons).

2 · 5-Dicarbethoxy-3-(p-methoxyphenyl)-4-phenylcyclopentadiene (3)

取化合物(2)(40g,0.167mol)與 diethyl-1,3-acetonedicarboxylate (33.67g,0.167mol)溶於 300 ml ethanol 中,攪拌至固體完全溶解。 另取 KOH (11.2g,0.2mol)溶於 70 ml ethanol 中,緩慢滴入上述溶液中,於室溫下攪拌 12hr。反應結束後過濾得黃色固體,以真空幫浦抽乾溶劑。將此黃色固體溶於 100 ml 醋酸酐中(固體與醋酸酐約1g:3ml),緩慢滴入濃硫酸並攪拌之,直到溶液完全變為深紅色。繼續攪拌 30 min 後,緩慢加入 50 g 冰塊,待冰塊溶解後,再用大量的水與 ethyl acetate 做萃取,收集深紅色有機層,除水濃縮後得深紅色液體 44 g,產率約 65%。

¹H-NMR(300MHz, CDCl₃, TMS, ppm): 1.13-0.250(m, 6H, -CO₂-CH₂
-CH₃), 3.8 (s, 3H, -OCH₃), 4.17-4.24 (m, 4H, -CO₂-CH₂-), 6.74 (d, 2H, aromatic protons), 6.97 (q, 5H, aromatic protons), 7.26-7.42 (m, 3H, aromatic protons)

Diethyl-2-(p-methoxy phenyl)-3-phenyl terephthalate (4)

取化合物 (3)(35 g,86.2 mmol) 與 norbornadiene (31.8 g,0.345 mol),置於 1000 ml 圓底瓶內,並加入 500 ml toluene,加熱至 120 回流 12 hr,回至室溫後,減壓濃縮掉 toluene 後以 methanol 作再結晶,得白色固體約 25 g產率 70%, mp=95 。

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃, TMS, ppm): 0.83-0.96 (m, 6H, CO₂CH₂CH₃), 3.72 (d, 3H, OCH₃), 3.94-4.01 (m, 4H, CO₂CH₂CH₃), 6.65 (t, 2H, aromatic protons), 6.90 (t, 2H, aromatic protons) 6.96 (q, 2H, aromatic protons), 7.02 (t, 3H, aromatic protons), 7.73

1,4-Bis-(hydroxymethyl)-2-(p-methoxyphenyl)-3-phenylbenzene (5)

取 LiAlH₄ (7.128 g , 0.198 mol) 置於 250 ml 雙頸瓶內,一端接迴流管並通氮氣,一端接上加液漏斗,冰浴下由加液漏斗處緩緩加入無水 THF 100 ml,攪拌 5 min 後,加入由化合物(4)(10 g , 24.7 mmol) 與 30 ml 無水 THF 配成的溶液到加液漏斗裡,緩慢的滴入反應瓶,待滴完後,移去冰浴,換上油浴加熱迴流 2 小時,待反應完畢,移除油浴,換上冰浴,由加液漏斗處緩慢滴入蒸餾水溶液來消耗掉未反應LiAlH₄,接著抽濾白色黏稠固體後,用少量 ethyl acetate 沖洗固體,加入少量水萃取收集有機層,並用硫酸鎂除水,上真空幫浦濃縮後得到白色固體約 7.8 g,產率 98%。 mp=139°C 1 H-NMR(300MHz,CDCl₃,TMS,ppm): 3.72(s,3H,-OC<u>H</u>₃),4.44(d,4H,-C<u>H</u>₂OH),6.82(t,2H,aromatic protons),6.90(t,2H,aromatic protons),7.57(s,2H,aromatic protons)。

1 , 4-Bis-(bromomethyl)-2-(p-hydroxyphenyl)-3-phenylbenzene (6)

取化合物 (5) (8 g, 25 mmol) 加入 dichloromethane 50 ml,於 250 ml 雙頸瓶內,一面通氮氣,一端接加液漏斗,冰浴下由加液漏斗處緩緩滴入 112.5 ml 的 1M BBr₃ 的 dichloromethane 溶液 (0.112 mol),任其攪拌隔夜至自然回溫,待反應終止,由加液漏斗處緩慢滴入少量水消耗未反應 BBr₃後,取少量水做萃取,並收集有機層,濃縮後以管柱層析法 (ethyl acetate: hexane =1:10 為沖提液)做純化,可得黑灰色固體,由 hexane 做再結晶後可得純白色固體 6.8 g產率,

62.96%, mp=128°C •

 1 H-NMR (300MHz , CDCl₃ , TMS , ppm) : 4.24 (d , 2H , -C<u>H</u>₂Br) , 6.58 (q , 2H , aromatic protons) , 6.87 (q , 2H , aromatic protons) , 6.99-7.03 (m , 2H , aromatic protons) , 7.11-7.16 (m , 3H , aromatic protons) , 7.51 (s , 2H , aromatic protons) $^{\circ}$

Synthesis of monomers G1-DPM~G3-DPM

單體 G1-DPM~G3-DPM 合成步驟相似,以 G1-DPM 之合成為 例。取化合物(6)(0.5 g, 1.16mmol), G1-OH(0.57g, 1.28mmol), PPh₃ (0.4g, 1.51mmol) 置入 50mL 圓底瓶中,以 10molTHF 溶解之, 冰浴下逐滴加入 DIAD (0.31g, 1.51mmol), 隨後回至室溫反應 12 小時後, 迴旋濃縮除去 THF, 以管柱層析法(ethyl acetate: hexane =1:5 為沖提液)做純化,得淡黃色液體 0.63 克,產率 62.9%。 1 H-NMR (300MHz , CDCl₃ , TMS , ppm) δ : 1.28-1.40 (m , 24H , $-(CH_2)_{6-}$), 1.74 (m, 4H, -OCH₂-CH₂-), 2.01 (q, 4H, -CH₂-CH=CH₂), $3.91 (t, 4H, -OCH_{2-}), 4.24 (s, 4H, Ph-CH_{2-}Br), 4.89 (s, 2H, Ph-CH_{2-}Br)$ $Ph-CH_2-O-Ph$), 4.94(dd, 4H, -CH=CH₂), 5.11(s, 2H, DP-O-CH₂-Ph), 5.78 (m, 2H, -CH=CH₂), 6.35 (s, 1H, aromatic protons), 6.47 (s, 2H, aromatic protons), 6.52 (s, 10H, aromatic protons), 6.87 (d, 2H, aromatic protons, 7.02 (d, 2H, aromatic protons), 7.12 (d, 3H, aromatic protons), 7.17 (d, 2H, aromatic protons), 7.41 (s, 2H, aromatic protons). 化合物 G2-DPM 產率 61.3%, 黃色液體。 ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃, TMS, ppm) δ : 1.23-1.33 (m, 48H, $-(CH_2)_{6-}$), 1.74 (m, 8H, -OCH₂-CH₂-), 2.03 (q, 8H, -CH₂-CH=CH₂),

 $3.91 (t, 8H, -OCH_{2-}), 4.21 (s, 4H, Ph-CH_{2-}Br), 4.88 (s, 4H, Ph-CH_{2-}Br)$

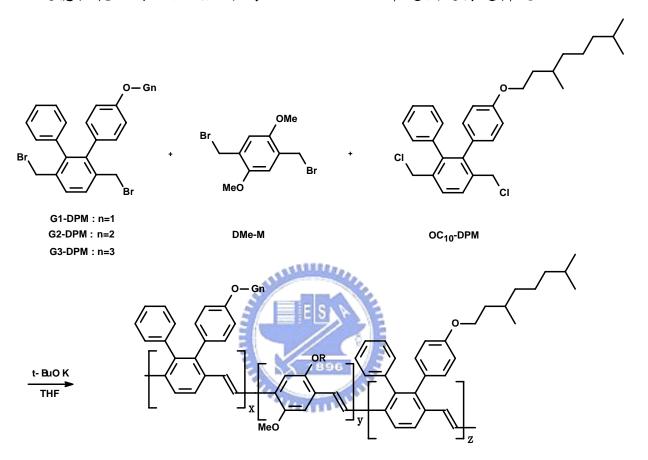
 $Ph-CH_2-O-Ph$), 4.92(dd, 8H, -CH=CH₂), 5.22(s, 2H, DP-O-CH₂-Ph), 5.78 (m, 4H, -CH=CH₂), 6.38 (s, 2H, aromatic protons), 6.47 (s, 5H, aromatic protons), 6.52 (s, 2H, aromatic protons), 6.90 (d, 2H, aromatic protons, 7.09 (d, 2H, aromatic protons), 7.17 (d, 3H, aromatic protons), 7.20 (d, 2H, aromatic protons), 7.41 (s, 2H, aromatic protons). 化合物 G3-DPM 產率 59.4%, 黃色液體。 1 H-NMR (300MHz, CDCl₃, TMS, ppm) δ : 1.23-1.39 (m, 96H, -(CH₂)₆-), 1.73(m, 16H, -OCH₂-CH₂-), 1.99(q, 16H, -CH₂-CH=CH₂), $3.90 (t, 16H, -OCH_{2-}), 4.20 (s, 4H, Ph-CH_{2}-Br), 4.88 (s, 12H, Ph-CH_{2}-Br)$ $Ph-CH_2-O-Ph$), 4.92 (dd, -CH=CH₂), 5.22 (s, 2H, DP-O-CH₂-Ph), 5.78 (m, 8H, -CH=CH₂), 6.37 (s, 2H, aromatic protons), 6.47 (s, 5H, aromatic protons), 6.52 (s, 10H, aromatic protons), 6.63 (s, 4H, aromatic protons), 6.92 (d, 2H, aromatic protons), 7.12 (d, 2H, aromatic protons, 7.17 (d, 3H, aromatic protons), 7.20 (d, 2H, aromatic protons, 7.41 (s, 2H, aromatic protons).

2.3.2 聚合物 P1~P12 的合成

聚合物 P1~P12 之合成路徑如 Scheme $3 \cdot 4$ 所示, 所有的聚合條件皆採用 Gilch route,以無水 THF 為溶劑,加入過量的強鹼 t-BuOK,於室溫下反應 24 小時,待反應時間到後,加入過量 2,6-di-tert-butylphenol 並攪拌 8hr 以上,作為 end cap 中止聚合反應。

P1~P12 之聚合步驟相似,以聚合物 P1 為例,將單體 G3-DPM (1.00g, 0.4 mmol)、DMe-M(0.032g, 0.1 mmol)、OC₁₀-DPM(0.242g, 0.5 mmol) 置於 50mL 雙頸瓶中,並在氫氣下以針筒注入 25mL 無水 THF。另將 t-BuOK (1.35g, 12 mmol) 溶於 15mL 無水 THF 後,以

針筒注入上述溶液中,室溫下攪拌24小時後,取2,6-di-tert-butylphenol (0.83g, 4mmol),以少量 THF溶解後注入反應中,再攪拌8小時。 其後將溶液逐滴滴入1000mL 甲醇中進行再沉澱,快速攪拌8小時後 過濾抽乾,再以孔洞大小為 Mw=50000 之半透膜進行透析純化。



Scheme 3. Synthesis of polymers P1~P6

Polymer	n	X (mol%)	Y (mol%)	Z (mol%)	Yield(%)
P1 (G3-DP-PPV-40%)	3	40	10	50	51
P2 (G3-DP-PPV-20%)	3	20	10	70	54
P3 (G2-DP-PPV-40%)	2	40	10	50	54
P4 (G2-DP-PPV-20%)	2	20	10	70	60
P5 (G1-DP-PPV-40%)	1	40	10	50	59
P6 (G1-DP-PPV-20%)	1	20	10	70	61

Scheme 4. Synthesis of polymers P7~P12

	Polymer	R	X(mol%)	Y(mol%)	Yield(%)
P7	[G3-DP-PPV(75)-co-MDMO-PPV(25)]	dimethyloctyl	75	25	55
P8	[G3-DP-PPV(50)-co-MDMO-PPV(50)]	dimethyloctyl	50	50	59
P9	[G3-DP-PPV(75)-co-DMe-PPV(25)]	Methyl	75	25	51
P10	[G3-DP-PPV(50)-co-DMe-PPV(50)]	Methyl	50	50	45
P11	[G3-DP-PPV(75)-co-MEH-PPV(25)]	Ethylhexyl	75	25	47
P12	G[G3-DP-PPV(50)-co-MEH-PPV(50)]	Ethylhexyl	50	50	50